

JP11100419

Publication Title:

RADIATION-CURABLE RESIN COMPOSITION

Abstract:

Abstract of JP 11100419

(A) Translate this text **PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a photosetting resin composition that is excellent in adhesion to and fast-curability with a resin, a reflection membrane and a semipermeable membrane constituting optical disks and in resistances to heat and moisture in the hardened products and simultaneously shows a high light transmission to a beam for reading out recorded informations, and is useful as an adhesive for optical disks. **SOLUTION:** This photosetting resin composition contains (A) urethane (meth) acrylate, (B) a phosphoric ester bearing at least one (meth)acryloyl group in one molecule, (C) a (meth)-acrylate bearing at least one (meth)acryloyl group in one molecule other than the components A and B, (D) a compound bearing a mercapto group and a specific organosilyl group in one molecule and (E) a photopolymerization initiator.

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-100419

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月13日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 8 F 290/06		C 0 8 F 290/06
C 0 8 L 75/16		C 0 8 L 75/16
C 0 9 J 175/16		C 0 9 J 175/16
G 1 1 B 7/24		G 1 1 B 7/24
	5 4 1	5 4 1 L
審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 16 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願平9-279655	(71) 出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成9年(1997) 9月26日	(71) 出願人	592109732 日本特殊コーティング株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
		(72) 発明者	高橋 俊彦 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(72) 発明者	高瀬 英明 東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 成ゴム株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 岩見谷 周志
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 放射線硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 光ディスクを構成する樹脂、反射膜、半透過膜などとの接着性、速硬化性ならびに得られる硬化物の耐熱性および耐湿性に優れるとともに記録された情報を読みだすための光に対して高い光透過性を有する、ディスクの接着剤として有用な光硬化性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) ウレタン (メタ) アクリレート、(B) 一分子中に (メタ) アクリロイル基を少なくとも一個有するリン酸エステル化合物、(C) 前記 (A) 成分および (B) 成分以外の、一分子中に (メタ) アクリロイル基を少なくとも一個有する (メタ) アクリレート化合物、(D) 一分子中にメルカプト基と特定のオルガノシリル基を有する化合物、ならびに (E) 光重合開始剤を含有する光硬化性樹脂組成物。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリオール化合物、ポリイソシアネート化合物および水酸基含有 (メタ) アクリレート化合物を反応させて得られるウレタン (メタ) アクリレート、 (B) 一分子中に (メタ) アクリロイル基を少なくとも一個有するリン酸エステル化合物、 (C) 前記

(A) 成分および (B) 成分以外の、一分子中に (メタ) アクリロイル基を少なくとも一個有する (メタ) アクリレート化合物、 (D) 一分子中に少なくとも一個のメルカプト基と少なくとも一個の $-SiR^aR^bR^c$ (ここで、 R^a 、 R^b および R^c は独立にアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、フェニルオキシ基、ハロゲン原子または水素原子を表す) で表される基をもつ化合物、ならびに (E) 放射線重合開始剤を含有する放射線硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、放射線硬化性樹脂組成物に関し、特に光ディスクの製造に於いて接着剤として有用である放射線硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、コンピューター装置技術、コンピューターソフトウェア技術、通信技術等をはじめとする情報技術の発展により、より多くの情報を高速に伝達することが可能となってきた。これに伴いより多くの情報を高密度に記録することができる記録媒体が望まれ開発が進められつつある。このような高密度記録媒体としてDVD (デジタルビデオディスクまたはデジタルバーサタイルディスクと称する) が次世代の汎用の記録媒体として開発されている。DVDは従来のCD (コンパクトディスク) と異なり、2枚のディスクを張り合わせて製造されるために張り合わせのための接着剤が必要となり、ホットメルト接着剤、熱硬化型接着剤、嫌気硬化型接着剤等を用いる試みがなされている。しかし、ホットメルト接着剤では熱安定性や耐候性が十分ではなく高温環境下で軟化するため接着強度が低下して張り合わせたディスクが剥がれたり変形したりする問題がある。また、該接着剤は透明性が高くないため、接着剤層を通して記録を読みとる方式では使用が困難である。このような方式のDVDとしては、記録面にアルミニウムのような光反射率が高い物質の薄膜をスパッタリングなどの蒸着方法でポリカーボネートのような透明な樹脂からなるディスク上に形成した第一のディスクと、金あるいは窒化珪素の薄膜などのような光を一部は透過し一部は反射するような半透過膜を記録面にスパッタリングなどの蒸着方法で透明な樹脂からなるディスク上に形成した第二のディスクとを互いの記録面を内側にして接着剤で張り合わせた構造のディスクが挙げられる。このようなDVDでは第二のディスクの記録面とは反対側から記録を読みとるための光を入射させ第二のディスクと第一のディ

2

スクの両方の記録を読みとるように設計されている。しかしながら、接着剤の透明性が低いと第一のディスクを読みとることが困難である。熱硬化型接着剤では硬化するときの熱によりディスクを構成する基材が変形したり、硬化に要する時間が長い等の問題がある。嫌気型硬化型接着剤も硬化に時間がかかるため生産性が低いという問題がある。このような問題を解決する方法として光硬化型の接着剤が提案されている。例えば、特開昭61-142545号公報および特開平6-89462号公報にはウレタンアクリレートを主成分とする紫外線硬化性樹脂接着剤が開示されている。しかし、この接着剤は光硬化性、硬化により得られる硬化物の耐熱性、耐湿性や被着体である樹脂、反射膜、半透過膜との接着性の点で十分に満足する性能が得られていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、本発明が解決しようとする課題はディスクを構成する樹脂、反射膜、半透過膜などとの接着性、速硬化性ならびに得られる硬化物の耐熱性および耐湿性に優れるとともに記録された情報を読みだすための光に対して高い光透過性を有する放射線硬化性樹脂組成物を提供することにある。

【0004】

【発明を解決するための手段】 本発明者らは、鋭意検討した結果、以下に示す特定の放射線硬化性樹脂組成物により前記課題を解決できることを見いだした。

【0005】 すなわち、本発明は、 (A) ポリオール化合物、ポリイソシアネート化合物および水酸基含有 (メタ) アクリレート化合物を反応させて得られるウレタン (メタ) アクリレート、 (B) 一分子中に (メタ) アクリロイル基を少なくとも一個有するリン酸エステル化合物、 (C) 前記 (A) 成分および (B) 成分以外の、一分子中に (メタ) アクリロイル基を少なくとも一個有する (メタ) アクリレート化合物、 (D) 一分子中に少なくとも一個のメルカプト基と少なくとも一個の $-SiR^aR^bR^c$ (ここで、 R^a 、 R^b および R^c は独立にアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、フェニルオキシ基、ハロゲン原子または水素原子を表す) で表される基をもつ化合物、ならびに (E) 放射線重合開始剤を含有する放射線硬化性樹脂組成物を提供する。

【0006】 以下、本発明の放射線硬化性樹脂組成物について詳述する。なお、本明細書においては、数平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定されるポリスチレン換算の数平均分子量を意味する。

【0007】

【発明の実施の形態】

(A) 成分

(A) 成分として用いられるウレタン (メタ) アクリレート (以下、ウレタン (メタ) アクリレート (A) という) は、前記のとおり、 (a) ポリオール化合物、 (b) ポリイソシアネート化合物および (c) 水酸基含

(3)

3

有(メタ)アクリレート化合物を反応させて得られる。

【0008】(a) ポリオール化合物;用いられるポリオール化合物としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、分子中に2個以上の水酸基を有する脂肪族炭化水素、分子中に2個以上の水酸基を有する脂環式炭化水素、分子中に2個以上の水酸基を有する不飽和炭化水素等が用いられる。これらのポリオール化合物は一種単独で用いることも、2種類以上併用することもできる。上記ポリエーテルポリオールとしては、脂肪族ポリエーテルポリオール、脂環式ポリエーテルポリオール、芳香族ポリエーテルポリオール、を挙げることができる。

【0009】ここで、脂肪族ポリエーテルポリオールとしては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール、ポリヘプタメチレングリコール、ポリデカメチレングリコール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、およびトリメチロールプロパンのエチレンオキシド付加トリオール、トリメチロールプロパンのプロピレンオキシド付加トリオール、トリメチロールプロパンのエチレンオキシドとプロピレンオキシド付加トリオール、ペンタエリスリトールのエチレンオキシド付加テトラオール、ジペンタエリスリトールのエチレンオキシド付加ヘキサオール等のアルキレンオキシド付加ポリオール等の多価アルコール、および2種類以上のイオン重合性環状化合物を開環重合させて得られるポリエーテルポリオール等が挙げられる。

【0010】なお、イオン重合性環状化合物としては、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブテン-1-オキシド、イソブテンオキシド、3,3-ビスクロメチルオキシセタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、トリオキサン、テトラオキサン、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、エピクロルヒドリン、グリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、アリルグリシジルカーボネート、ブタジエンモノオキシド、イソプレンモノオキシド、ビニルオキシセタン、ビニルテトラヒドロフラン、ビニルシクロヘキセンオキシド、フェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、安息香酸グリシジルエステル等の環状エーテル類が挙げられる。上記二種類以上のイオン重合性環状化合物の具体的な組み合わせとしては、例えばテトラヒドロフランとエチレンオキシド、テトラヒドロフランとプロピレンオキシド、テトラヒドロフランと2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランと3-メチルテトラヒドロフラン、エチレンオキシドとプロピレンオキシド、ブテン-1-オキシドとエチレンオキシド、テトラヒドロフランとブテン-1-オキシドとエチレンオキシド等を挙げることができ

4

る。

【0011】また、上記イオン重合性環状化合物と、エチレンイミン等の環状イミン類、 β -プロピオラクトン、グリコール酸ラクチド等の環状ラクトン酸、およびジメチルシクロポリシロキサン類とを開環重合させたポリエーテルポリオールを使用することもできる。

【0012】脂環式ポリエーテルポリオールとしては、例えば水添ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加ジオール、水添ビスフェノールFのアルキレンオキシド付加ジオール、1,4-シクロヘキサンジオールのアルキレンオキシド付加ジオール等が挙げられる。

【0013】芳香族ポリエーテルポリオールとしては、例えばビスフェノールAのアルキレンオキシド付加ジオール、ビスフェノールFのアルキレンオキシド付加ジオール、ヒドロキノンのアルキレンオキシド付加ジオール、ナフトヒドロキノンのアルキレンオキシド付加ジオール、アントラヒドロキノンのアルキレンオキシド付加ジオール等が挙げられる。

【0014】ポリエーテルポリオールは次のような商品名で市販されている。例えば脂肪族ポリエーテルポリオールとしては、PTMG650、PTMG1000、PTMG2000(以上、三菱化学(株)製)、PPG1000、EXCENOL1020、EXCENOL2020、EXCENOL3020、EXCENOL4020(以上、旭硝子(株)製)、PEG1000、ユニセーフDC1100、ユニセーフDC1800、ユニセーフDCB1100、ユニセーフDCB1800(以上、日本油脂(株))、PPTG1000、PPTG2000、PPTG4000、PTG400、PTG650、PTG2000、PTG3000、PTGL1000、PTGL2000(以上、保土谷化学工業(株)製)、Z-3001-4、Z-3001-5、PBG2000、PBG2000B(以上、第一工業製薬(株)製)、TMP30、PNT4グリコール、EDAP4、EDA P8(以上、日本乳化剤(株)製)、クオドロール(旭電化(株)製)、トーンポリオール0200、トーンポリオール0221、トーンポリオール0301、トーンポリオール0310、トーンポリオール2201、トーンポリオール2221(以上、ユニオンカーバイド社製)が挙げられる。芳香族ポリエーテルポリオールとしてはユニオールDA400、DA700、DA1000、DB400(以上、日本油脂(株)製)等を挙げることができる。

【0015】また、上記ポリエステルポリオールは、多価アルコールと多塩基酸とを反応させて得られる。ここで、多価アルコールとしては、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオー

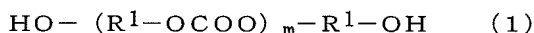
(4)

5

ル、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 2-ビス(ヒドロキシエチル)シクロヘキサン、2, 2-ジエチルプロパン-1, 3-ジオール、3-メチルペンタン-1, 5-ジオール、ノナン-1, 9-ジオール、2-メチルオクタン-1, 8-ジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールプロパンのエチレンオキシド付加体、トリメチロールプロパンのプロピレンオキシド付加体、トリメチロールプロパンのエチレンオキシドとプロピレンオキシドの付加体、ソルビトール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、アルキレンオキシド付加ポリオール〔例えば、TMP 30、PNT 4グリコール、EDA P 4、EDA P 8 (以上、日本乳化剤(株)製)、クオドロール(旭電化(株)製)、トーンポリオール0200、トーンポリオール0221、トーンポリオール0301、トーンポリオール0310、トーンポリオール2201、トーンポリオール2221 (以上、ユニオンカーバイド社製)の商品名で入手することができる〕等が挙げられる。また、多塩基酸としては、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸等を挙げることができる。これらのポリエステルポリオールの市販品としては、クラポールP1010、クラポールP2010、PMIPA、PKA-A、PKA-A2、PNA-2000 (以上、クラレ(株)製)等を使用することができる。また、上記ポリカーボネートポリオールとしては、例えば式(1)で示されるポリカーボネートジオールが挙げられる。

【0016】

【化1】



【0017】(式中、 R^1 は炭素原子数2~20のアルキレン基、(ポリ)エチレングリコールから両末端の水酸基を除いた残基、(ポリ)プロピレングリコールから両末端の水酸基を除いた残基、(ポリ)テトラメチレングリコールから両末端の水酸基を除いた残基を表し、具体的には1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール等から両末端の水酸基を除いた残基が挙げられ、 m は1~30の整数である)

【0018】該ポリカーボネートポリオールは、DN-980、DN-981、DN-982、DN-98

6

3 (以上、日本ポリウレタン工業(株)製)、PC-8000 (PPG社製)、PNOC1000、PNOC2000、PMC100、PMC2000 (以上、(株)クラレ製)、ブラクセル CD-205、CD-208、CD-210、CD-220、CD-205PL、CD-208PL、CD-210PL、CD-220PL、CD-205HL、CD-208HL、CD-210HL、CD-220HL、CD-210T、CD-221T (以上、ダイセル化学工業(株)製)等の商品名で市販されている。

【0019】上記ポリカプロラクトンポリオールとしては、例えば、 ϵ -カプロラクトンを、例えばエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1, 2-ポリブチレングリコール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 4-ブタンジオール等のジオールに付加反応させて得られるポリカプロラクトンジオールが挙げられる。これらはブラクセル 205、205AL、212、212AL、220、220AL (以上、ダイセル化学工業(株)製)等の商品名で市販されている。

【0020】分子中に2個以上の水酸基を有する脂肪族炭化水素としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、ヒドロキシ末端水添ポリブタジエン、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等が挙げられる。

【0021】分子中に2個以上の水酸基を有する脂環式炭化水素としては、例えば1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 2-ビス(ヒドロキシエチル)シクロヘキサン、ジシクロペンタジエンのジメチロール化合物、トリシクロデカンジメタノール等が挙げられる。分子中に2個以上の水酸基を有する不飽和炭化水素としては、例えばヒドロキシ末端停止ポリブタジエン、ヒドロキシ末端停止ポリイソブレン等が挙げられる。

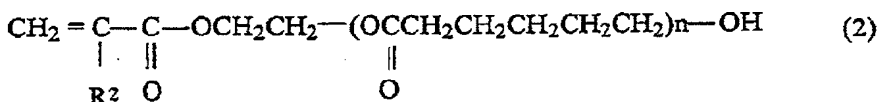
【0022】さらにまた、上記以外のポリオールとしては、例えば β -メチル- δ -バレロラクトンジオール、ひまし油変性ジオール、ポリジメチルシロキサン末端カルビトール変性ジオール等が挙げられる。これらの(a)ポリオール化合物の好ましい数平均分子量は50~15000、特に好ましくは100~8000である。

(5)

7

【0023】(b) ポリイソシアネート化合物；ウレタン(メタ)アクリレート(A)の合成に使用される

(b) ポリイソシアネートとしては、例えば2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、1, 3-キシリレンジイソシアネート、1, 4-キシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルフェニレンジイソシアネート、4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ビス(2-イソシアネートエチル)フマレート、6-イソプロピル-1, 3-フェニレンジイソシアネート、4-ジフェニルプロパンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等が挙げられる。これらのうち、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート*



【0026】〔式中、R²は水素原子またはメチル基を示し、nは1~15、好ましくは1~4の整数を示す〕、さらにアルキルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート等のグリシジル基含有化合物と(メタ)アクリル酸との付加反応により得られる化合物も挙げることができる。これらのうち、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等が好ましい。ウレタン(メタ)アクリレート(A)の合成方法は特に制限されないが、例えば次の(i)~(iii)の方法に従って行われる。

【0027】(i) (b) ポリイソシアネート化合物および(c) 水酸基含有(メタ)アクリレート化合物を反応させ、次いで得られた生成物に(a) ポリオール化合物を反応させる方法。

【0028】(ii) (a) ポリオール化合物、(b) ポリイソシアネート化合物、(c) 水酸基含有(メタ)アクリレート化合物を一括に仕込んで反応させる方法。

【0029】(iii) (a) ポリオール化合物および(b) ポリイソシアネート化合物を反応させ、次いで得られた生成物に(c) 水酸基含有(メタ)アクリレート化合物を反応させる方法。

8

*ネート等が好ましい。これら(b)のポリイソシアネート化合物は一種単独でまたは2種類以上を組み合わせる用いることができる。

【0024】(c) 水酸基含有(メタ)アクリレート化合物；ウレタン(メタ)アクリレート(A)の合成に使用される第三の反応成分である、(c)の水酸基含有

(メタ)アクリレート化合物としては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリロイルホスフェート、4-ヒドロキシクロヘキシル(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールモノ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、および下記構造式(2)で表される(メタ)アクリレート等が挙げられ、

【0025】

【化2】

【0030】本発明で用いるウレタン(メタ)アクリレート(A)の合成においては通常、ナフテン酸銅、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、ラウリル酸ジ-n-ブチルスズ、トリエチルアミン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、1, 4-ジアザ-2-メチルビシクロ[2. 2. 2]オクタン等のウレタン化触媒を、(a) ポリオール、(b) ポリイソシアネートおよび(c) 水酸基含有(メタ)アクリレートの合計重量100重量部当たり0. 01~1重量部用いて反応を行うのが好ましい。この反応における反応温度は、通常0~90℃、好ましくは10~80℃で行う。本発明で用いるウレタン(メタ)アクリレートの好ましい数平均分子量は、400~20000であり、特に600~10000であることが好ましい。

【0031】本発明の組成物において、ウレタン(メタ)アクリレート(A)の量は、通常、(A)成分と(B)成分と(C)成分の合計重量100重量部当たり5~70重量部でよく、好ましくは30~90重量部である。ウレタン(メタ)アクリレート(A)が少なすぎると得られる硬化物の基材に対する密着力が十分でなく、多すぎると組成物の粘度が高くなりすぎて取り扱いに支障を生じる場合がある。

50 【0032】(B)成分

(6)

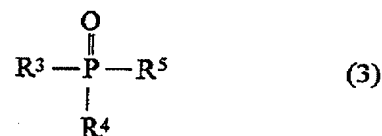
9

本発明において (B) 成分として用いられる一分子中に (メタ) アクリロイル基を少なくとも一個有するリン酸エステル化合物 (以下、リン酸エステル化合物 (B) という) としては、モノ [2- (メタ) アクリロイルオキシエチル] ホスフェート、モノ [2- (メタ) アクリロイルオキシエチル] ジフェニルホスフェート、モノ [2- (メタ) アクリロイルオキシプロピル] ホスフェート、ビス [2- (メタ) アクリロイルオキシエチル] ホスフェート、ビス [2- (メタ) アクリロイルオキシプロピル] ホスフェート、トリス [2- (メタ) アクリロイルオキシエチル] ホスフェート、および下記式 (3)

で示される化合物が挙げられる。

【0033】

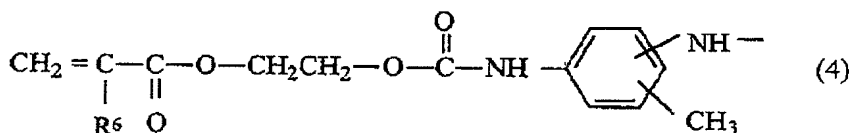
* 【化3】



(式中、 R^3 、 R^4 および R^5 は独立に式 (4)、式 (5)、式 (6)、式 (7) もしくは式 (8) で示される基または水酸基を表し、但し R^3 、 R^4 および R^5 の内

【0034】

* 【化4】

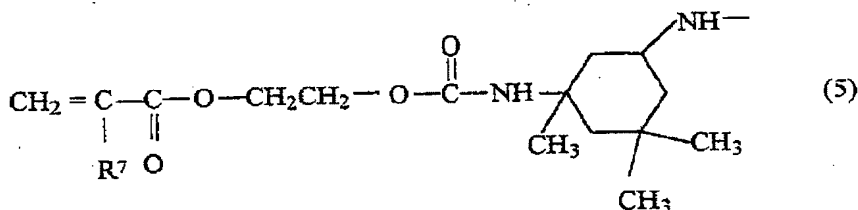


(式中、 R^6 は水素原子またはメチル基を表す)

【0035】

※ 【化5】

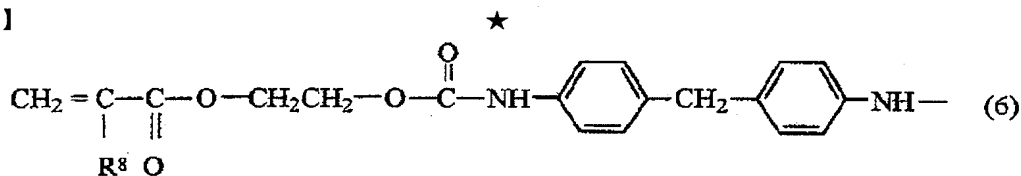
※ 20



(式中、 R^7 水素原子またはメチル基を表す)

【0036】

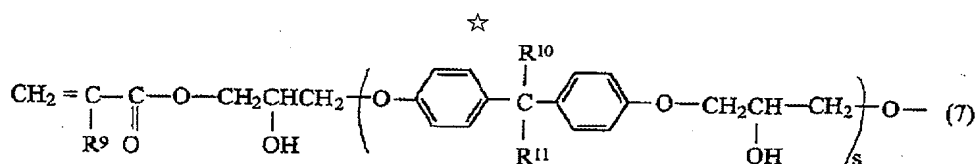
★ 【化6】



(式中、 R^8 は水素原子またはメチル基を表す)

【0037】

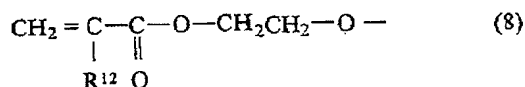
☆ 【化7】



(式中、 R^9 、 R^{10} および R^{11} は独立に水素原子またはメチル基を表し、s は1~5を表す)

【0038】

【化8】



(式中、 R^{12} は水素原子またはメチル基を表す)

【0039】これらのリン酸エステル化合物 (B) の中

でもリン原子と結合する水酸基を含まないリン酸エステル化合物が好ましい。リン酸エステル化合物 (B) は、例えば、ライトエステル P-M、P-2M (以上、共栄社化学 (株) 製)、ビスコート 3PA (大阪有機化学工業 (株) 製)、EB-169、EB-179、EB-3603、R-DX63182 (以上、ダイセル UCB (株) 製)、AR-100、MR-100、MR-200、MR-260 (以上、大八化学 (株) 製)、JAM P-100、JAMP-514、JPA-514 (以

(7)

11

上、城北化学(株)製)等の商品名で市販されている。これらのうち、前記のリン原子と結合する水酸基を含まないリン酸エステル化合物としては例えばビスコート3PAが挙げられる。

【0040】本発明の組成物におけるリン酸エステル化合物(B)の量は、(A)成分と(B)成分と(C)成分の合計重量100重量部当り、通常、0.1~30重量部でよく、好ましくは0.2~10重量部、特に好ましくは0.5~5重量部である。(B)成分の配合量が少なすぎると被接着基材、特に金属基材との接着が不十分であり、多すぎると水分の吸収による金属基材の腐食等が生じる場合がある。

【0041】(C)成分

本発明の組成物に(C)成分として用いられる、(A)成分および(B)成分以外の、一分子中に(メタ)アクリロイル基を少なくとも一個有する(メタ)アクリレート化合物(以下、(メタ)アクリレート化合物(C)という)としては、(メタ)アクリロイル基を一つだけ有する単官能化合物と二つ以上有する多官能化合物の何れの化合物を用いてもよく、適当な比率で併用してもよい。

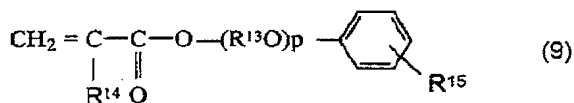
【0042】上記単官能化合物としては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、

12

*ト、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、7-アミノ-3,7-ジメチルオクチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルモルホリン、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルテトラヒドロフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルコハク酸、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、ヘキサフルオロプロピル(メタ)アクリレート、オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート、ヘプタデカフルオロデシル(メタ)アクリレート、下記式(3)~(5)で表される化合物を挙げることができる。

【0043】

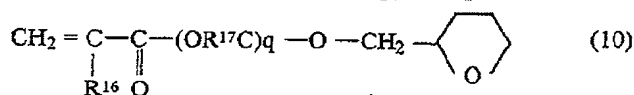
【化9】



〔式中、R¹³は炭素数2~6のアルキレン基または炭素数2~6のヒドロキシアルキレン基を示し、R¹⁴は水素原子またはメチル基を示し、R¹⁵は水素原子または炭素数1~12のアルキル基を示し、pは0~20の整数を示す。〕

【0044】

【化10】



〔式中、R¹⁶は水素原子またはメチル基を示し、R¹⁷は炭素数2~8のアルキレン基を示し、qは0~8の整数を示す。〕

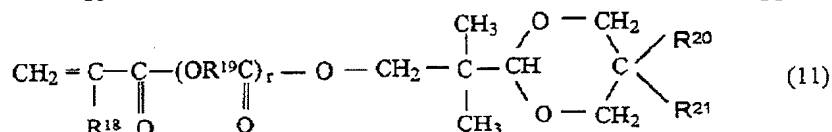
【0045】

【化11】

(8)

13

14



〔式中、R¹⁸は水素原子またはメチル基を示し、R¹⁹は炭素数2～8のアルキレン基を示し、rは0～8の整数を示し、R²⁰およびR²¹は独立に水素原子または炭素数1～6のアルキル基を示す。〕

【0046】これらの市販品としては、アロニックス M101、M102、M110、M111、M113、M114、M117、M120、M152、M154、M5300、M5400、M5500、M5600（以上、東亜合成（株）製）、KAYARAD TC-110S、R-128H、R629、R644（以上、日本化薬（株）製）、IPAA、AIB、SBAA、TBA、IAAA、HEXA、CHA、NOAA、IOAA、INAA、LA、TDA、MSAA、CAA、HDA、LTA、STA、ISAA-1、ODAA、NDAA、IBXA、ADAA、TCDA、2-MTA、DMA、ビスコート #150、#150D、#155、#158、#160、#190、#190D、#192、#193、#220、#320、#2311HP、#2000、#2100、#2150、#2180、MTG（以上、大阪有機化学工業（株）製）、NKエステル M-20G、M-40G、M-90G、M-230G、CB-1、SA、S、AMP-10G、AMP-20G、AMP-60G、AMP-90G、A-SA、NLA（以上、新中村化学工業（株）製）、ACMO（（株）興人製）、ライトアクリレート IA-A、L-A、S-A、BO-A、EC-A、MTG-A、DPM-A、PO-A、P-200A、THF-A、IBXA、HOA-MS、HOA-MPL、HOA-MPE、HOA-HH、IO-A、BZ-A、NP-EA、NP-10EA、HOB-A、FA-108、エポキシエステルM-600A（以上、共栄社化学（株）製）、FA-511、FA-512A、FA-513A（以上、日立化成工業（株）製）等が挙げられる。

【0047】また、上記多官能化合物としては、例えばエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、1,9-ノナジオールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレ

ート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンポリオキシエチル（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシプロピル（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンポリオキシエチル（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートジ（メタ）アクリレート、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加ビスフェノールFジ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド付加ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド付加ビスフェノールFジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAジエポキシジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールFジエポキシジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0048】これらの市販品としては、SA-1002、SA-2006、SA-2007、SA-4100、SA-5001、SA-6000、SA-7600、SA-8000、SA-9000（以上、三菱化学（株）製）、ビスコート #195、#195D、#214HP、#215、#215D、#230、#230D、#260、#295、#295D、#300、#310HP、#310HG、#312、#335HP、#335D、#360、GPT、#400、V#540、#700、GPT（以上、大阪有機化学工業（株）製）、KAYARADMANDA、R-526、NPGDA、PEG400DA、R-167、HX-220、HX-620、R-551、R-712、R-604、R-684、GPO-303、TMPTA、THE-330、TPA-320、TPA-330、PET-30、RP-1040、T-1420、DPHA、D-310、D-330、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120（以上、日本化薬（株）製）、アロニックス M-210、M-208、M-215、M-220、M-225、M-233、M

15

—240、M—245、M—260、M—270、M—305、M—309、M—310、M—315、M—320、M—350、M—360、M—400、M—408、M—450（以上、東亜合成（株）製）、SR—212、SR—213、SR—355（以上、サートマー社製）、SP—1506、SP—1507、SP—1509、SP—1519—1、SP—1563、SP—2500、VR60、VR77、VR90（以上、昭和高分子（株）製）等が挙げられる。

【0049】本発明の組成物において、（メタ）アクリレート化合物（C）の配合量は、（A）成分と（B）成分と（C）成分の合計重量100重量部当たり、通常、10～95重量部でよく、好ましくは30～90重量部である。

【0050】（D）成分

（D）成分としては、一分子中に少なくとも一個のメルカプト基と少なくとも一個の、式： $-SiR^aR^bR^c$ （ここで、 R^a 、 R^b および R^c は独立にアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、フェニルオキシ基、ハロゲン原子または水素原子を表す）で表される基を有する化合物（以下、オルガノシリル基含有メルカプタン

（D）という）が使用される。上記において、 R^a 、 R^b および R^c で表されるアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基およびヘキシル基が挙げられ、アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基およびブトキシ基が挙げられ、ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素の原子が挙げられる。

【0051】該オルガノシリル基含有メルカプタン

（D）としては、例えば、 γ -メルカプトプロピルメチルモノメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルモノエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 β -メルカプトエチルモノエトキシシラン、 β -メルカプトエチルトリエトキシシラン、 β -メルカプトエチルトリエトキシシラン等が挙げられる。これらの化合物のうち、特に γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 β -メルカプトエチルトリエトキシシランが好ましい。これらは一種単独でも二種以上の組み合わせでも使用することができる。該オルガノシリル基含有メルカプタン（D）は、例えば、SH6062、AY43-062（以上、東レ・ダウ・コーニング・シリコーン（株）製）等が挙げられる。

【0052】本発明の組成物において、オルガノシリル基含有メルカプタン（D）の配合量は、通常、（A）成分と（B）成分と（B）成分の合計重量100重量部当たり0.01重量部以上であり、好ましくは0.05～

(9)

16

20重量部、特に好ましくは0.1～10重量部である。配合量が少なすぎると被接着基材、特に金属基材との接着性が不十分となることがある。

【0053】（E）放射線重合開始剤

（E）成分として用いられる放射線重合開始剤としては、公知の放射線硬化性樹脂組成物に使用されるものであれば特に制限無く使用することが可能であり、例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、3-メチルアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、ベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ミヒラーズケトン、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィネート、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド、メチルベンゾイルホルメート、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、オリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノ]等が挙げられる。これらの中で好ましいものは、1-ヒドロキシシクロヘキシルケトン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィネートである。

【0054】この放射線重合開始剤はIRGACURE 184、261、369、500、651、907、CGI-403、819、1700、1800、1850（以上、チバガイギー社製）、Lucirin TP O、LR8728、LR8893（以上、BASF社製）、Darocur 953、1116、1173、

(10)

17

1664、2273、2959、ZL1 3331 (以上、メルク社製)、ユベクリルP36 (UCB社製)、VICURE55 (アクゾ社製)、ESACUREKI P100F、KIP150 (LAMBERTI社製)、KAYACUREITX、QTX、DETX、BMS (以上、日本化薬(株)製)等の商品名で入手することができる。これらの放射線重合開始剤のうち、IRGACURE184、369、651、907、CGI-1700、1800、1850、Lucirin TP O、LR8728、LR8893が好ましい。これらは、単独で用いてもまたは二種以上組み合わせて用いてもよい。

【0055】本発明の組成物において、(E)成分の配合量は、(A)成分と(B)成分と(C)成分の合計重量100重量部当たり、通常、0.1~20重量部でよく、好ましくは0.5~15重量部、特に好ましくは1~10重量部である。

【0056】その他の成分

本発明の組成物には、(A)~(E)の必須成分の他に種々の成分を本発明の目的が損なわれない範囲において配合することができる。反応成分として、例えば、(メタ)アクリロイル基を含む化合物以外のラジカル重合性化合物を含むことができる。このような化合物としては、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、スチレン、ジビニルベンゼン、不飽和ポリエステル等を挙げることができる。不飽和ポリエステルはラジカル重合性不飽和二重結合を有するジカルボン酸とアルコール類のエステルであり、ラジカル重合性不飽和二重結合を有するジカルボン酸としては無水マレイン酸、イタコン酸、フマル酸を挙げることができ、アルコール類としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、iso-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、n-ヘキサノール、シクロヘキサノール、2-エチルヘキシルアルコール等の一価アルコール；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等の(ポリ)エチレングリコール類；プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等の(ポリ)プロピレングリコール類；1,6-ヘキサジオール等の二価アルコール；グリセリン、トリメチロールプロパン等の三価アルコール等が挙げられる。

【0057】また、本発明の組成物には、必要に応じて、エポキシ樹脂、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリウレタン、ポリブタジエン、クロロプレン、ポリエーテル、ポリエステル、ペンタジエン誘導体、SBS(スチレン/ブタジエン/スチレンブロック共重合体)、SBSの水添物、SIS(スチレン/イソブレン/スチレンブロック共重合体)、石油樹脂、キシレン樹脂、ケト

18

ン樹脂、フッ素系オリゴマー、シリコン系オリゴマー、ポリスルフィド系オリゴマー等を配合することができる。

【0058】さらに必要に応じて各種塗料添加剤、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、老化防止剤、シランカップリング剤、消泡剤、レベリング剤、帯電防止剤、界面活性剤、保存安定剤、熱重合禁止剤、可塑剤、濡れ性改良剤等を配合することもできる。酸化防止剤としては、例えば、フェノール系、ビスフェノール系、高分子型フェノール系、イオウ系およびリン系の酸化防止剤が挙げられ、市販品としては例えばIrganox 245、259、565、1010、1035、1076、1081、1098、1222、1330 (以上、チバガイギー社製)等の商品名が挙げられる。

【0059】紫外線吸収剤としてはベンゾトリアゾール系、トリアジン系の紫外線吸収剤が挙げられ、市販品としては、Tinuvin P、234、320、326、327、328、213、400 (以上、チバガイギー社製)、Sumisorb 110、130、140、220、250、300、320、340、350、400 (以上、住友化学(株)製)等の商品名が挙げられる。

【0060】光安定剤としては、Tinuvin 144、292、622LD (以上、チバガイギー社製)サノールLS440、LS770 (以上、三共(株)製)、Sumisorb TM-061 (住友化学(株)製)等の商品名が挙げられる。光安定剤は(A)成分、(B)成分および(C)成分の合計重量を100重量部としたとき、5重量部以下配合できる。

【0061】老化防止剤としてはフェノール系老化防止剤、アリルアミン系老化防止剤、ケトンアミン系系老化防止剤等が挙げられ、それらの市販品としてはAntigene W、S、P、3C、6C、RD-G、FR、AW (以上、住友化学(株)製)等が挙げられる。

【0062】シランカップリング剤としては、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。これらの市販品としては、サイラエースS310、S311、S320、S321、S330、S510、S520、S530、S610、S620、S710、S810 (以上、チッソ(株)製)、SH6020、SZ6023、SZ6030、SH6040、SH6076、SZ6083 (以上、東レ・ダウ

(11)

19

コーニング・シリコン（株）製）、KBM403、KBM503、KBM602、KBM603、KBM803、KBE903（以上、信越化学工業（株）製）等が挙げられる。

【0063】消泡剤としては、フローレンAC-202、AC-300、AC-303、AC-326F、AC-900、AC-1190、AC-2000（以上、共栄社化学（株）製）等の商品名で市販されているケイ素やフッ素を含まない有機共重合体、フローレンAC-901、AC-950、AC-1140、AO-3、AO-4OH（以上、共栄社化学（株）製）、FS1265、SH200、SH5500、SC5540、SC5570、F-1、SD5590（以上、東レ・ダウ・コーニング・シリコン（株）製）等の商品名で市販されているシリコン系消泡剤、メガファックF-142D、F-144D、F-178K、F-179、F-815（以上、大日本インキ化学工業（株）製）等の商品名で市販されているフッ素系消泡剤等が挙げられる。

【0064】レベリング剤としては、ポリフローNo. 7、No. 38、No. 50E、S、75、No. 75、No. 77、No. 90、No. 95、No. 300、No. 460、ATF、KL-245（以上、共栄社化学（株）製）等が挙げられる。

【0065】特性

本発明の組成物の粘度は、25℃において、好ましくは10～10000mPa・s、さらに好ましくは50～5000mPa・s、特に好ましくは150～2000mPa・sである。

【0066】また、得られる硬化物のガラス転移温度が通常、-30～200℃、好ましくは0～150℃、更に好ましくは30～120℃になるように各成分を配合することが好ましい。ガラス転移温度が低すぎると夏場や日当たりの良い閉め切った室内等で高温になった場合硬化物が軟化して接着力が低下して被着体が剥がれたりずれたりする場合がある。逆に硬化物がガラス転移温度が高すぎると十分な接着力が得られなかったり、接着したものを落下したり曲げたりすると割れる場合がある。なお、ここでいうガラス転移温度は動的粘弾性測定装置により振動周波数10で測定した損失正接（tanδ）の極大値を示す温度で定義される。

【0067】本発明の組成物は、通常の放射線硬化性樹脂組成物の場合と同様に紫外線、可視光線、電子線などの照射により硬化させることができる。例えば、本発明の組成物を接着剤層の厚みが10～100μmになるよう被着体間に満たし、メタルハライドランプで50～2000mJ/cm²照射することで容易に硬化させることができ、被着体同士を接着することができる。

【0068】また、本発明の組成物の硬化物は透明性に優れることが望ましく、例えば厚さ60μmの硬化物の600～700nmでの光透過率が、通常90%以上に

20

なることが望ましい。光透過率が90%未満であると、DVD等の光ディスクの接着剤として使用した場合に得られる光ディスクの外観が悪化したり、ディスクに記録された情報を読みとるための光が接着剤硬化物層で弱められるため読みとりに障害を生じる場合がある。したがって、本発明の組成物を調製する場合には硬化物の光透過率が上記範囲を満足するように各成分を配合することが望ましい。

【0069】さらに、本発明の組成物の放射線硬化物の屈折率は25℃で通常1.51～1.70の範囲内になるよう各成分を配合することが望ましい。この範囲外であるとディスクに記録された情報を読みとるときに障害を生じる場合がある。

【0070】有用性

本発明の組成物はポリカーボネート（PC）、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）、ノルボルネン系樹脂等の透明樹脂；金、アルミニウム等の金属；ガラス等の無機材料等に良好な接着力を示し、光ディスク用接着剤として好適である。光ディスクとしては、例えば、金属、金属酸化物、酸化珪素、窒化珪素、炭化珪素など無機物からなる反射膜、半透明膜、誘電体膜、光磁気記録膜、相変化膜等の情報記録膜や、有機色素、有機フォトリソミック化合物等の有機化合物などからなる情報記録薄膜が透明樹脂に積層されたディスク基板を情報記録薄膜が内側になるように2枚接着してなる光ディスク、或いは上記情報記録薄膜が透明樹脂に積層されたディスク基板と透明樹脂からなるディスク基板とを情報記録薄膜が内側になるように接着してなる光ディスク、或いは上記情報記録薄膜が透明樹脂に積層されたディスク基板と記録能を持たない無機物または有機物からなる薄膜が透明樹脂に積層されたディスク基板とを情報記録薄膜が内側になるように接着してなる光ディスクが挙げられる。

【0071】

【実施例】以下に本発明に関して実施例を挙げて説明するが、本発明はこれら実施例により何ら制限されるものではない。

〔（A）成分であるウレタンアクリレート合成〕

合成例1

攪拌機、温度計を備えた1リットルのセパラブルフラスコに、イソホロンジイソシアネート209g、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシトルエンを0.2g、ジラウリル酸ジ-*n*-ブチルスズ0.8gを仕込み攪拌し、乾燥空気雰囲気下、冷水浴で10℃に冷却した後、内容物が10～35℃に保たれるよう2-ヒドロキシエチルアクリレート109gを1時間かけて少量づつ添加し反応させた。その後、水酸基価109.7mg KOH/gのポリテトラメチレングリコール（商品名：PTMG1000、三菱化学（株）製）480g添加し、40～60℃で5時間攪拌を継続し反応させた。その後、反応生成物を取り出し、数平均分子量1650のウレタン

(12)

21

アクリレート (A1) を得た。

【0072】合成例2

合成例1で使用したポリテトラメチレングリコールの代わりに水酸基価111、7mg KOH/gのポリエステルジオール (商品名: クラポールP1010、クラレ (株) 製) 472g 使用した以外は、合成例1と同様の操作を行い、数平均分子量1530のウレタンアクリレート (A2) を得た。

【0073】合成例3

合成例1で使用したポリテトラメチレングリコールの代わりに水酸基価55、2mg KOH/gのポリエーテルジオール (商品名: PTG-L2000、保土谷化学工業 (株) 製) 956g 使用した以外は、合成例1と同様の操作を行い、数平均分子量2570のウレタンアクリレート (A3) を得た。

【0074】実施例および比較例

<放射線硬化性塗膜形成用組成物の調製>各実施例において、攪拌機を備えた反応容器に、表1に示す組成で各成分を仕込み、攪拌混合して組成物を調製した。また、各比較例においては、表2に示す組成で各成分を同様に混合して組成物を調製した。表1および表2に示すA1~A3は合成例1~3で合成したウレタンアクリレートA1~A3を示し、他の成分は以下の通りである。なお、(G)成分は比較例において(D)成分の代わりに使用したものである。

【0075】(B)成分

B1 トリス〔2-(メタ)アクリロイルオキシエチル〕ホスフェート (商品名: ビスコート3PA、大阪有機化学工業 (株) 製)

(C)成分

C1 フェノキシエチルアクリレート (商品名: ビスコート192、大阪有機化学工業 (株) 製)

C2 アクリロイルモルホリン (商品名: AC MO、興人 (株) 製)

C3 ビスフェノールAエポキシアクリレート (商品名: VR77、昭和高分子 (株) 製)

C4 ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート (商品名: KAYARAD MANDA、日本化薬 (株) 製)

C5 トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート (商品名: APG-200、新中村化学工業 (株) 製)

C6 エチレンオキシド付加トリメチロールプロパントリアクリレート

C7 トリス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート (商品名: アロニックス M-315、東亜合成 (株) 製)

C8 1,6-ヘキサジオールジアクリレート (商品名: 1・6-HX-A、共栄社化学 (株) 製)

C9 テトラヒドロフルフリルアクリレート

22

(商品名: ビスコート#150)

【0076】(D)成分

D1 γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン (商品名: SH6062、東レ・ダウ・コーニング・シリコン (株) 製)

D2 γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン (商品名: AY43-062、東レ・ダウ・コーニング・シリコン (株) 製)

(E)成分

E1 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (商品名: Irgacure184、チバガイギー社製)

E2 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン (商品名: Irgacure907、チバガイギー社製)

E3 2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド (商品名: Lucirin TPO、BASF社製)

E4 2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィネート (商品名: Lucirin LR8893、BASF社製)

E5 ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシド (商品名: CGI-819、チバガイギー社製)

E6 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン (商品名: Irgacure369、チバガイギー社製)

【0077】(F)成分

F1 N-ビニルピロリドン

F2 N-ビニルカプロラクタム

(G)成分

G1 デシルメルカプタン (商品名: AY43-210MC、東レ・ダウ・コーニング・シリコン (株) 製)

G2 セチルメルカプタン

G3 γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン (商品名: SH6020、東レ・ダウ・コーニング・シリコン (株) 製)

G4 γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (商品名: SZ6030、東レ・ダウ・コーニング・シリコン (株) 製)

G5 γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (商品名: SH6040、東レ・ダウ・コーニング・シリコン (株) 製)

次に、上記のようにして調製された各実施例および各比較例の組成物について、粘度、基材に対する密着性および耐湿熱性を以下のようにして測定、評価した。

【0078】①粘度

(株)東京計器製、B形粘度計、形式BM、ローターNo. 2を用いて試料温度25℃で測定した。

(13)

23

【0079】②基材に対する密着性

ポリカーボネート（PC）基板との接着性：PC基板（商品名：パンライト、帝人化成（株）製）にスピナーで組成物を塗布し、メタルハライドランプを装着したアイグラフィックス（株）製のコンベア型紫外線硬化装置を用い、紫外線及び可視光線を窒素雰囲気下で照射して膜厚50 μ mの硬化皮膜を得る。この時、照射光量はアイグラフィックス（株）製の紫外線積算強度計を用いて測定したところ、100mJ/cm²であった。該硬化皮膜にカッターナイフにて互いに中央で約90度で交差する、各々長さ1cmの二本の傷をクロスカット状（十字状）に付けた後、セロテープをその上に張り付けた後に急激に該セロテープを引き剥がすクロスカットセロテープ剥離試験（JIS K 5400）を行った。該セロテープ剥離試験によって硬化皮膜が剥がれた場合には接着性不良と判定し、表3、表4で×で示した。また、剥がれない場合を接着性良好と判定し表3、表4で○で示した。

【0080】アルミニウムとの接着性：上記で用いたと同様のPC基板上にスパッタリング法により蒸着したアルミニウム皮膜にスピナーにて組成物を塗布し、メタルハライドランプを装着したアイグラフィックス（株）製のコンベア型紫外線硬化装置を用いて光量100mJ/cm²の光を窒素雰囲気下で照射して膜厚50 μ mの硬化皮膜を得た。前述のPC基板の場合と同様にしてクロスカットセロテープ剥離試験を行い、アルミニウム皮膜が接着剤硬化皮膜に付着してPC基板から剥離した場合には接着性良好と判定し表3、表4に○で示した。また、全く剥がれない場合を接着性不良と判定し表

24

3、表4に×で示した。

【0081】金との接着性：上記で用いたと同様のPC基板上にスパッタリング法により蒸着した金皮膜にスピナーにて組成物を塗布し、メタルハライドランプを装着したアイグラフィックス（株）製のコンベア型紫外線硬化装置を用いて光量100mJ/cm²の光を窒素雰囲気下で照射して膜厚50 μ mの硬化皮膜を得た。前述のPC基板の場合と同様にしてクロスカットセロテープ剥離試験を行い、金皮膜が接着剤硬化皮膜に付着してPC基板から剥離した場合には接着性良好と判定し表3、表4に○で示した。また、剥がれない場合を接着性不良と判定し表3、表4に×で示した。

【0082】③耐湿熱性

耐湿熱性を接着性および金属基材の防食性の面から評価した。無垢のPC基板、PC基板にスパッタリングでアルミニウム皮膜をコートした基板、およびPC基板にスパッタリングで金被膜をコートした基板の各々の上に、②と同様の方法で組成物の硬化皮膜を形成したのち、各基板を80℃、相対湿度85%RHの恒温恒湿槽に96時間放置した。その後、試験片の水分を拭き取ったのち、②と同様の方法、基準で硬化皮膜の基板に対する接着性を評価した。また、上記の高温高湿下のエージングでアルミニウム被覆基板のアルミニウム被膜に腐食が認められた場合には防食性の点で耐湿熱性は不良と評価し表3、表4に×と示し、腐食が認められなかった場合には良好と評価し表3、表4に○と示した。

【0083】

【表1】

(14)

25

26

成分	実 施 例 (単位: 重量部)						
	1	2	3	4	5	6	7
A1	31	—	—	28	—	—	31
A2	—	35	—	—	38	28	—
A3	—	—	25	—	—	—	—
B1	2	5	2	2	2	2	2
C1	11	20	10	—	20	15	11
C2	30	20	30	—	20	—	30
C3	10	—	10	10	—	10	10
C4	16	—	23	20	—	—	16
C5	—	20	—	—	—	—	—
C6	—	—	—	40	—	20	—
C7	—	—	—	—	20	—	—
D1	1	1	2	—	1	1	1
D2	—	—	—	1	—	—	—
E1	—	—	4	—	—	4	—
E2	2	2	—	2	2	—	2
E3	3	—	—	—	3	—	3
E4	—	3	—	—	—	3	—
E5	—	—	—	3	—	—	—
E6	—	—	3	—	—	—	—
F1	—	—	—	—	—	25	—
F2	—	—	—	—	—	—	10

【0084】

* * 【表2】

成分	比 較 例 (単位: 重量部)						
	1	2	3	4	5	6	7
A1	31	31	31	—	—	—	—
A2	—	—	—	28	—	30	35
A3	—	—	—	—	25	—	—
B1	2	2	—	1	2	—	—
C1	11	11	11	15	10	—	45
C2	30	30	30	30	30	—	—
C3	10	10	10	10	10	—	—
C4	16	16	16	15	23	—	—
C8	—	—	—	—	—	35	20
C9	—	—	—	—	—	35	—
E1	—	—	—	—	—	1.5	—
E2	2	2	2	2	2	—	—
E3	3	3	3	3	3	—	—
E4	—	—	—	—	—	—	—
E5	—	—	—	—	—	1.5	—
E6	—	—	—	—	—	—	5
G1	1	—	—	—	—	—	—
G2	—	2	—	—	—	—	—
G3	—	—	1	—	—	—	—
G4	—	—	—	2	—	—	—
G5	—	—	—	—	1	—	—

【0085】

【表3】

(15)

27

28

	実 施 例						
	1	2	3	4	5	6	7
粘度 (mPas)	450	650	700	1500	1800	800	530
接着性							
PC	○	○	○	○	○	○	○
アクリル	○	○	○	○	○	○	○
金	○	○	○	○	○	○	○
耐湿熱性							
接着性							
PC	○	○	○	○	○	○	○
アクリル	○	○	○	○	○	○	○
金	○	○	○	○	○	○	○
防食性	○	○	○	○	○	○	○

【0086】

* * 【表4】

	比 較 例						
	1	2	3	4	5	6	7
粘度 (mPas)	440	430	450	680	750	100	300
接着性							
PC	○	○	○	○	○	○	×
アクリル	○	○	×	○	○	×	×
金	×	×	×	×	×	×	×
耐湿熱性							
接着性							
PC	○	○	○	○	○	×	×
アクリル	○	○	×	○	○	×	×
金	×	×	×	×	×	×	×
防食性	○	○	○	○	○	×	×

【0087】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の放射線硬化性樹脂組成物は、従来の接着剤と比べて、基材である樹脂、樹脂上に設けられた反射層および半透過層等に対し優れた接着性を示し、硬化物は優れた耐熱性と耐湿性を有するとともに光透過性に優れているので、DVD等の光ディスクの製造に極めて有用である。

【0088】以上詳述した本発明の組成物の好ましい実施態様を以下に記す。

1. (A)成分のウレタン(メタ)アクリレートの数平均分子量が600~10000である前記組成物。
2. (A)成分と(B)成分と(C)成分の合計100重量部当り、(A)成分が5~70重量部含まれる前記組成物。
3. (A)成分と(B)成分と(C)成分の合計100重量部当り、(B)成分が30~90重量部含まれる前記組成物。

4. (B)成分としてリン原子と結合する水酸基を含まない、一分子中に(メタ)アクリロイル基を少なくとも一個有するリン酸エステル化合物を含有する前記組成物。

5. (A)成分と(B)成分と(C)成分の合計100重量部当り、(B)成分が0.2~10重量部含まれる前記組成物。

6. (A)成分と(B)成分と(C)成分の合計100重量部当り、(D)成分が0.05~20重量部含まれる前記組成物。

7. 25℃での粘度が10~10000mPa・sである前記組成物。

8. 組成物に紫外線を照射して得られる硬化物のガラス転移温度が-30~200℃である前記組成物。組成物に紫外線を照射して得られる硬化物の25℃における屈折率が1.51~1.70である前記組成物。

(16)

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 6
//(C O 8 F 290/06
230:02)

識別記号

F I

(72)発明者 竹端 雄一
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72)発明者 宇加地 孝志
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内